

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001年8月9日 (09.08.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/57103 A1

(51) 国際特許分類: C08F 287/00, C08L 53/02,  
23/02, 47/00, 101/00, C08K 5/14, 5/00

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 水野廣樹  
(MIZUNO, Hiroki) [JP/JP]; 〒144-0033 東京都大田区  
東糀谷1-9-9 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/00801

(22) 国際出願日: 2001年2月5日 (05.02.2001)

(74) 代理人: 弁理士 松井光夫(MATSUI, Mitsuo); 〒105-  
0003 東京都港区西新橋二丁目19番2号 西新橋YSビ  
ル3階 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): US.

(30) 優先権データ:  
特願2000-28214 2000年2月4日 (04.02.2000) JP

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 理研ビ  
ニル工業株式会社 (RIKEN VINYL INDUSTRY CO.,  
LTD.) [JP/JP]; 〒103-0023 東京都中央区日本橋本町3  
丁目11番5号 Tokyo (JP).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。



WO 01/57103 A1

(54) Title: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITIONS AND PRODUCTION PROCESSES THEREOF

(54) 発明の名称: 熱可塑性樹脂組成物及びその製造方法

(57) Abstract: A thermoplastic resin composition comprising (a) 100 parts by weight of a block copolymer composed of at least two polymer blocks A prepared mainly from an aromatic vinyl compound and at least one polymer block B prepared mainly from a conjugated diene compound, and/or a block copolymer prepared by hydrogenating the same, (d) 5 to 50 parts by weight of an organic peroxide, and (e) 10 to 80 parts by weight of one or more members selected from the group consisting of polyfunctional vinyl compounds and polyfunctional (meth)acrylate compounds. The invention provides master batches of organic peroxides wherein organic peroxides are uniformly dispersed in thermoplastic resins to thereby attain uniform crosslinking and/or decomposition; a production process thereof; thermoplastic resin compositions produced by using the master batches; and a production process thereof.

[続葉有]



---

(57) 要約:

本発明は、(a) 芳香族ビニル化合物から主として作られる少なくとも2つの重合体ブロックAと、共役ジエン化合物から主として作られる少なくとも1つの重合体ブロックBとから成るブロック共重合体、及び／又は、これを水素添加して得られるブロック共重合体100重量部、(d) 有機過酸化物5～50重量部、並びに(e) 多官能性ビニル化合物及び多官能性(メタ)アクリレート化合物より成る群から選ばれる一又はそれ以上の物質10～80重量部を含む熱可塑性樹脂組成物である。本発明は、有機過酸化物が熱可塑性樹脂に均一に分散されており、従って、架橋及び／又は分解を均一に生じせしめるところの、有機過酸化物のマスターバッチ及びその製造方法、並びに該マスターバッチを使用して得られた熱可塑性樹脂組成物及びその製造方法を提供する。

## 明細書

## 熱可塑性樹脂組成物及びその製造方法

## 5 技術分野

本発明は、有機過酸化物のマスターバッチ、該マスターバッチを使用して得られる熱可塑性樹脂組成物、及びこれらの製造方法に関する。

## 10 背景技術

従来の架橋剤入りのマスターバッチは、成形品の成形時にブツが発生すると言う問題があった。従来の架橋剤入りマスターバッチを使用した場合、射出成形を行うと多少ブツがあっても成形品の表面にブツが表れることが少なく、製品として使用できるが、押出成形を行った場合は、成形品の表面にブツがでてしまうため外観が悪くなるという問題があった。

樹脂組成物の製造時に架橋剤及び架橋助剤を同時に配合して混練することが知られている。しかし、架橋剤及び架橋助剤を組成物内に均一に分散させることが困難なため、ゲルや分散不良が発生すると言う問題があった。

さらに、架橋剤及び架橋助剤は、通常、樹脂や無機物に吸収させて使用される。しかし、樹脂や無機物に吸収させる場合は、吸収工程を必要とし、作業が煩雑になり、且つ、コストがかかるという問題があった。特に、無機物に吸収させる場合は、樹脂に吸収させた時と比較して、最終的に得られる樹脂組成物の比重も大きくなるという問題があった。

また、架橋剤として使用される有機過酸化物の劣化等により、配合後の長期保存ができないという問題があり、保存方法に制約があった。

本発明は、有機過酸化物が熱可塑性樹脂に均一に分散されており、従って、架橋及び／又は分解を均一に生じせしめ得るところの、有機過酸化物のマスターバッチ及びその製造方法、並びに該マスターバッチを使用して得られた熱可塑性樹脂組成物及びその製造方法を提供するものである。

#### 発明の開示

本発明は、

(1) (a) 芳香族ビニル化合物から主として作られる少なくとも2つの重合体ブロックAと、共役ジエン化合物から主として作られる少なくとも1つの重合体ブロックBとから成るブロック共重合体、及び／又は、これを水素添加して得られるブロック共重合体 100重量部

(d) 有機過酸化物 5～50重量部、並びに

(e) 多官能性ビニル化合物及び多官能性(メタ)アクリレート化合物より成る群から選ばれる一又はそれ以上の物質 10～80重量部

を含む熱可塑性樹脂組成物、

(2) 上記(1)記載の熱可塑性樹脂組成物に、更に、

(b) 液状ポリブタジエン 15～45重量部、及び／又は

(c) 4～155個の炭素原子を有する分岐状飽和炭化水素 15～45重量部、及び

(f) 滑剤 0～5重量部

を含む熱可塑性樹脂組成物である。

上記本発明の樹脂組成物(有機過酸化物マスターバッチ)においては、成分(e)、好ましく成分(e)と成分(c)の両者が存在することにより、混練によって成分(d)を該マスターバッチ中に均一に分散できる。そして、該マスターバッチを所定の熱可塑性樹脂と混練すれば、該熱可塑性樹脂に均一な架橋及

び／又は分解を生じせしめることができる。

即ち、上記本発明の樹脂組成物(有機過酸化物マスターバッチ)を100℃以下で混練すれば(下記の第一工程)、混練中に架橋を防止し得、従って、成分(d)を該マスターバッチ中に均一に分散できる。そして、下記所定の熱可塑性樹脂[成分(j)、又は成分(a)、(g)、(h)及び(i)]との溶融混練時(下記の第二工程)に、更に成分(c)は架橋及び／又は分解を緩和させることができる故、成分(d)を樹脂組成物全体に均一に分散させ得る。そして従って、下記所定の熱可塑性樹脂を制御された速度でかつ均一に架橋及び／又は分解し得るのである。これにより、例えば、成形品中のブツの発生を抑制できると考えられる。本発明で用いられる成分(c)の配合量は、用いる成分(c)の緩和能力に依存して変化し得る。さらに、本発明によれば、有機過酸化物を樹脂や無機物に吸収させないので、取扱い性に優れ、かつ安定した状態で保存することができるマスターバッチを提供することができる。

また、本発明は、

(3) (a) 芳香族ビニル化合物から主として作られる少なくとも2つの重合体ブロックAと、共役ジエン化合物から主として作られる少なくとも1つの重合体ブロックBとから成るブロック共重合体、及び／又は、これを水素添加して得られるブロック共重合体 100重量部

(b) 液状ポリブタジエン 15～45重量部

(c) 4～155個の炭素原子を有する分岐状飽和炭化水素 15～45重量部

(d) 有機過酸化物 5～50重量部

(e) 多官能性ビニル化合物及び多官能性(メタ)アクリレート化合物より成る群から選ばれる一又はそれ以上の物質 10～80重量部及び

(f) 滑剤 0～5 重量部

を 100℃以下で混練して熱可塑性樹脂組成物 (I) を作る第一工程と、

(j) スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体、スチレン-  
5 イソプレン-スチレン共重合体、スチレン-エチレン・ブテン  
-スチレン共重合体、スチレン-エチレン・プロピレン-スチ  
レン共重合体、スチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、  
ポリブタジエン、イソプレンゴム、アクリロニトリル-ブタジ  
10 エンゴム、クロロプレンゴム、エチレン-プロピレンゴム、エ  
チレン-プロピレンターポリマー、ブチルゴム、アクリルゴム、  
ポリオレフィン系樹脂、熱可塑性ポリエステル系エラストマー、  
熱可塑性ポリウレタン系エラストマー及び熱可塑性アミド系エ  
ラストマーより成る群から選ばれる一つ又はそれ以上の熱可塑  
性樹脂 100 重量部

15 を前記熱可塑性樹脂組成物 (I) 3～50 重量部と熔融混練す  
る第二工程

とから成る熱可塑性樹脂組成物の製造方法、

(4) (a) 芳香族ビニル化合物から主として作られる少なくと  
も 2 つの重合体ブロック A と、共役ジエン化合物から主として  
20 作られる少なくとも 1 つの重合体ブロック B とから成るプロッ  
ク共重合体、及び／又は、これを水素添加して得られるプロッ  
ク共重合体 100 重量部

(b) 液状ポリブタジエン 15～45 重量部

(c) 4～155 個の炭素原子を有する分岐状飽和炭化水素  
25 15～45 重量部

(d) 有機過酸化物 5～50 重量部

(e) 多官能性ビニル化合物及び多官能性 (メタ) アクリレー  
ト化合物より成る群から選ばれる一又はそれ以上の物質 10  
～80 重量部及び

(f) 滑剤 0 ~ 5 重量部

を 100 °C 以下で混練して熱可塑性樹脂組成物 (I) を作る第一工程と、

5 (a) 芳香族ビニル化合物から主として作られる少なくとも 2 つの重合体ブロック A と、共役ジエン化合物から主として作られる少なくとも 1 つの重合体ブロック B とから成るブロック共重合体、及び／又は、これを水素添加して得られるブロック共重合体 100 重量部

(g) 非芳香族系のゴム用軟化剤 10 ~ 1000 重量部

10 (h) パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂、及び／又は、パーオキサイド分解型オレフィン系共重合体ゴム 0 ~ 150 重量部

(i) パーオキサイド架橋型オレフィン系樹脂、及び／又は、パーオキサイド架橋型オレフィン系共重合体ゴム 0 ~ 150 重量部

15 を前記熱可塑性樹脂組成物 (I) 3 ~ 50 重量部と熔融混練する第二工程

とから成る熱可塑性樹脂組成物の製造方法にある。

好ましい態様として、

20 (5) 上記 (1) 又は (2) 記載の各熱可塑性樹脂組成物 3 ~ 50 重量部、並びに

(j) スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体、スチレン-イソプレン-スチレン共重合体、スチレン-エチレン・ブテン-スチレン共重合体、スチレン-エチレン・プロピレン-スチレン共重合体、スチレン-エチレン・エチレン・プロピレン-スチレン共重合体、スチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、ポリブタジエン、イソプレンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレンターポリマー、ブチルゴム、アクリルゴ

ム、ポリオレフィン系樹脂、熱可塑性ポリエステル系エラストマー、熱可塑性ポリウレタン系エラストマー及び熱可塑性アミド系エラストマーより成る群から選ばれる一つ又はそれ以上の熱可塑性樹脂 100重量部

5 を含む熱可塑性樹脂組成物、

(6) 上記(1)又は(2)記載の熱可塑性樹脂組成物 3～50重量部、並びに

(a) 芳香族ビニル化合物から主として作られる少なくとも2つの重合体ブロックAと、共役ジエン化合物から主として作られる少なくとも1つの重合体ブロックBとから成るブロック共重合体、及び／又は、これを水素添加して得られるブロック共重合体 100重量部

(g) 非芳香族系のゴム用軟化剤 10～1000重量部

(h) パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂、及び／又は、  
15 パーオキサイド分解型オレフィン系共重合体ゴム 0～150重量部

(i) パーオキサイド架橋型オレフィン系樹脂、及び／又は、  
パーオキサイド架橋型オレフィン系共重合体ゴム 0～150重量部

20 を含む熱可塑性樹脂組成物  
を挙げることができる。

#### 図面の簡単な説明

図1は、実施例及び比較例で使用了第1の製造方法のフロー  
25 チャートを示す図である。図2は、実施例及び比較例で使用了第2の製造方法のフローチャートを示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

次に、本発明で使用する各成分について説明する。

### 成分 (a) : ブロック共重合体

芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック A の少なくとも 2 個と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック B の少なくとも 1 個とからなるブロック共重合体又はこれを水素  
5 添加して得られるもの、あるいはこれらの混合物であり、例えば、 $A-B-A$ 、 $B-A-B-A$ 、 $A-B-A-B-A$ などの構造を有する芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体、及び/又は、これらの水素添加されたものを挙げることができる。

- 10 上記 (水添) ブロック共重合体 (ここで (水添) ブロック共重合体とは、ブロック共重合体、及び/又は、水添ブロック共重合体を意味する。) は、芳香族ビニル化合物を 5 ~ 60 重量%、好ましくは、20 ~ 50 重量%含む。

芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック A は好ましくは、芳香族ビニル化合物のみから成るか、又は芳香族ビニル化合物 50 重量%以上、好ましくは 70 重量%以上と共役ジエン化合物との共重合体ブロック、若しくはその水添物である。

共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック B は好ましくは、共役ジエン化合物のみから成るか、又は共役ジエン化合物  
20 50 重量%以上、好ましくは 70 重量%以上と芳香族ビニル化合物との共重合体ブロック、若しくはその水添物である。

これらの芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック A、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック B の夫々において、分子鎖中のビニル化合物又は共役ジエン化合物の分布は、  
25 ランダム、テーパード (分子鎖に沿ってモノマー成分が増加又は減少するもの)、一部ブロック状又はこれらの任意の組合せであっていてもよい。

芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック A 又は共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック B が 2 個以上ある場

合には、夫々が同一構造であっても異なる構造であってもよい。

(水添)ブロック共重合体を構成する芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、 $p$ -第3ブチルスチレンなどのうちから1種又は2種以上が選  
5 択され、なかでもスチレンが好ましい。また共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンなどのうちから1種又は2種以上が選ばれ、なかでもブタジエン、イソプレン及びこれらの組合せが好ましい。

10 共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBにおけるミクロ結合は任意に選ぶことができる。

ブタジエンブロックにおいては、1,2-ミクロ結合が20~50%、特に25~45%が好ましい。

また、イソプレンブロックにおいては、該イソプレン化合物の  
15 70~100重量%が1,4-ミクロ結合を有し、かつ該イソプレン化合物に基づく脂肪族二重結合の少なくとも90%が水素添加されたものが好ましい。

上記した構造を有する本発明に供する(水添)ブロック共重合体の重量平均分子量は、好ましくは5,000~1,500,  
20 000であり、より好ましくは10,000~550,000、さらに好ましくは100,000~400,000の範囲である。分子量分布(重量平均分子量( $M_w$ )と数平均分子量( $M_n$ )の比( $M_w/M_n$ ))は好ましくは10以下、更に好ましくは5以下、より好ましくは、2以下である。(水添)ブロック共重合  
25 体の分子構造は、直鎖上、分岐状、放射状又はこれらの任意の組合せのいずれであってもよい。

これらのブロック共重合体の製造方法としては数多くの方法が提案されているが、代表的な方法としては、例えば特公昭40-23798号明細書に記載された方法により、リチウム触

媒又はチーグラ型触媒を用い、不活性溶媒中にてブロック重合させて得ることができる。上記方法により得られたブロック共重合体に、不活性溶媒中で水素添加触媒の存在下にて水素添加することにより水添ブロック共重合体を得られる。

- 5    上記（水添）ブロック共重合体の具体例としては、スチレンーブタジエーンスチレン共重合体、スチレンーイソプレーンスチレン共重合体、スチレンーイソブレン・ブタジエーンスチレン共重合体、スチレンーエチレン・ブテンースチレン共重合体、スチレンーエチレン・プロピレンースチレン共重合体、スチレンーエチレン・エチレン・プロピレンースチレン共重合体等を挙げる  
10    ことができる。

好ましくは、スチレンーエチレン・プロピレンースチレン共重合体であり、さらに好ましくは、スチレンーエチレン・エチレン・プロピレンースチレン共重合体である。

15    成分（b）：液状ポリブタジエン

- 液状ポリブタジエンは、主鎖の微細構造がビニル 1，2 - 結合型、トランス 1，4 - 結合型、シス 1，4 - 結合型からなる、室温において液状の重合体であり、好ましくは透明な液状の重合体である。ここで、ビニル 1，2 - 結合は 30 重量%以下であることが好ましく、ビニル 1，2 - 結合が 30 重量%を超えては、得られる組成物の低温特性が低下するため好ましくない。  
20

- 該液状ポリブタジエンの数平均分子量は、上限値が好ましくは 5，000、更に好ましくは 4，000 であり、下限値が好ましくは 1，000、更に好ましくは 2，000 である。下限値未満では、得られる組成物の耐熱変形性が低下し、上限値を超えては、得られる組成物の相溶性が低下する。  
25

また、液状ポリブタジエンは、エポキシ基、水酸基、イソシアナト基、カルボキシル基から選ばれる 1 種又は 2 種以上の基を有する、共重合性化合物であることが好ましい。なかでも、水

酸基と共重合反応性不飽和二重結合とを有するものが特に好ましく、市販品としては、例えば、出光石油化学株式会社製 R - 4 5 H T (商標) が挙げられる。

- 成分 (b) の配合量は、成分 (a) 1 0 0 重量部に対して、上限値が 4 5 重量部、好ましくは 4 0 重量部、さらに好ましくは 3 8 重量部であり、下限値が 1 5 重量部、好ましくは 1 8 重量部、さらに好ましくは 2 0 重量部である。下限値未満では添加の効果 (柔軟性付与) が認められず、上限値を超えると成分 (b) 液状ポリブタジエンのブリードアウトが発生する。成分 (b) 液状ポリブタジエンを配合することにより有機過酸化物マスターバッチのペレットから液状分 (有機過酸化物や成分 (e) ) の吹き出しを防ぐことが可能となる。

#### 成分 (c) : 分岐状飽和炭化水素

- 成分 (c) は、分岐状飽和炭化水素であり、その炭素原子数の下限が 4 個、好ましくは 8 個であり、上限が 1 5 5 個、好ましくは 2 0 個、特に好ましくは 1 2 個である。該分岐状飽和炭化水素は、単独で又は混合物として使用することができ、あるいは (共) 重合体オリゴマーの形態で使用する事ができる。(共) 重合体オリゴマーとしては、好ましくは、イソプロピルーエチレンコオリゴマー、イソプロピループロピレンコオリゴマー、イソプロピルーブテンコオリゴマー及びイソプロピルーオクテンコオリゴマー (各々の重量平均分子量 = 2 6 0 ~ 2 , 0 0 0 ) から選ばれる 1 種類以上のコオリゴマーが挙げられる。成分 (c) として、とりわけ好ましくはイソパラフィン系の化合物が使用される。

イソパラフィン系の化合物としては、イソブタン、2-メチルブタン、(イソペンタン)、ネオペンタン、2-メチルペンタン (イソヘキサン)、3-メチルブタン (イソペンタン)、2, 2-ジメチルブタン (ネオヘキサン)、2, 3-ジメチルブタン、

2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、3-エチルペン  
タン、2, 2-ジメチルペンタン、2, 3-ジメチルペンタン、  
2, 4-ジメチルペンタン、3, 3-ジメチルペンタン、2,  
2, 3-トリメチルブタン (トリブタン)、3-メチルヘブタン、  
5 2, 2-ジメチルヘキサン、2, 3-ジメチルヘキサン、2,  
4-ジメチルヘキサン、2, 5-ジメチルヘキサン、3, 4-  
ジメチルヘキサン、2, 2, 3-トリメチルペンタン、2, 2,  
4-トリメチルペンタン (イソオクタン)、2, 3, 4-トリメ  
チルペンタン、2, 3, 3-トリメチルペンタン、2, 3, 4-  
10 -トリメチルペンタン、2-メチルオクタン (イソノナン)、2-  
メチルノナン、イソデカン、イソウンデカン、イソドデカン、  
イソトリデカン、イソテトラデカン、イソペンタデカン、イソ  
オクタデカン、イソノナデカン、イソエイコサン、4-エチル  
-5-メチルオクタン、及びこれらの誘導体等を挙げることが  
15 できる。

更に好ましくは、室温で液状であるイソパラフィンであり、更  
には、発火点が 200 °C 以上であるイソパラフィンが好ましい。  
例えば、出光石油化学社製の IP-ソルベント 2835 (合成  
イソパラフィン系炭化水素、99.8 wt % 以上のイソパラフ  
20 イン) が挙げられる。

また、成分 (c) は、上記分岐状飽和炭化水素の他に、任意成  
分として、正パラフィン [メタン、エタン、プロパン、ブタン、  
ペンタン、ヘキサン、ヘブタン、オクタン、ノナン、デカン、  
ウンデカン、ドデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサ  
25 デカン、ヘプタデカン、オクタデカン、ノナデカン、エイコサ  
ン、ヘンエイコサン、ドコサン、トリコサン、テトラコサン、  
ペンタコサン、ヘキサコサン、ヘプタコサン、オクタコサン、  
ノナコサン、トリアコンタン、ヘントリアコンタン、ドトリア  
コンタン、ペンタトリアコンタン、ヘキサコンタン、ヘプタコ

ンタン)、及び、不飽和炭化水素(エチレン系炭化水素(エチレン、プロピレン、1-ブテン( $\alpha$ -ブチレン)、2-ブテン( $\beta$ -ブチレン)、イソブチレン( $\gamma$ -ブチレン)、1-ペンテン( $\alpha$ -アミレン)、2-ペンテン( $\beta$ -アミレン)、3-メチル-1-ブテン( $\gamma$ -アミレン)、3-メチル-1-ブテン( $\alpha$ -イソアミレン)、2-メチル-2-ブテン( $\beta$ -イソアミレン)、1-ヘキセン、2,3-ジメチル-2-ブテン(テトラメチルエチレン)、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン)、アセチレン列系炭化水素(アセチレン、メチルアセチレン、1-ブチン、2-ブチン、1-ペンチン、1-ヘキシン、1-オクチン、1-ノニン、1-デシン]、ならびにこれらの炭化水素の誘導体を含んでいてもよい。

また、取り扱いの安全性を考慮すると、引火点80℃以上、及び/又は、発火点200℃以上のものが好ましい。

成分(c)の配合量は、成分(a)100重量部に対して、上限値が45重量部、好ましくは40重量部、さらに好ましくは38重量部であり、下限値が15重量部、好ましくは18重量部、さらに好ましくは20重量部である。下限値未満では添加の効果(反応速度の緩和)が認められず、上限値を超えると成分(c)分岐状飽和炭化水素のブリードアウトが発生する。

#### 成分(d): 有機過酸化物

有機過酸化物としては、例えばジクミルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシ-3,1,3-ビス(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルパーオキシ)

バレレート、ベンゾイルパーオキサイド、p - クロロベンゾイルパーオキサイド、2, 4 - ジクロロベンゾイルパーオキサイド、tert - ブチルパーオキシベンゾエート、tert - ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、tert - ブチルクミルパーオキサイドなどを挙げることができる。

これらのうち、臭気性、着色性、スコーチ安定性の点で、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (tert - ブチルパーオキシ) ヘキサン及び2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (tert - ブチルペルオキシ) ヘキシシ - 3 が最も好ましい。

成分 (d) の配合量は、成分 (a) 100 重量部に対して、上限値が50 重量部、好ましくは40 重量部であり、下限値は5 重量部、好ましくは、10 重量部である。下限値未満であると圧縮永久歪みや耐油性が改善されない。また、上限値を越えては有機過酸化物が部分的に分散せず、何とか製造出来るが、外観が悪く、圧縮永久歪みや耐油性も悪くなる。

成分 (e) : 多官能性ビニル化合物及び多官能性 (メタ) アクリレート化合物より成る群から選ばれる一又はそれ以上の物質

多官能性ビニル化合物としては、好ましくはジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート等が挙げられる。また、多官能性 (メタ) アクリレート化合物としては、好ましくはエチレングリコール連鎖が反復単位  $n = 1 \sim 23$  のジメタクリレート、例えば、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート等、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレート、2 - メチル - 1, 8 - オクタンジオールジメタクリレート、1, 9 - ノナンジオールジメタクリレートが挙げられる。このなかでも、エチレングリ

- コール連鎖が反復単位  $n = 3 \sim 4$  のジメタクリレート、2-メチル-1, 8-オクタンジオールジメタクリレート、1, 9-ノナンジオールジメタクリレートが、取り扱いやすく、かつ分散剤としても働くため効果的である。これらは単独で用いてもよいし、2種類以上を用いてもよい。このような化合物により、均一かつ効率的な架橋反応及び／又は分解反応が期待できる。

- 成分(e)の配合量は、成分(a)100重量部に対して、上限値が80重量部、好ましくは70重量部、より好ましくは60重量部であり、下限値が10重量部、好ましくは20重量部、より好ましくは30重量部である。下限値未満では添加の効果が認められず、上限値を超えては組成物の架橋及び／又は分解が進みすぎて該剤が部分的に分散せず、製造出来るものの外観が悪く、圧縮永久歪みや耐油性も悪くなる。

成分(f): 滑剤

- 滑剤としては、パラフィン及び炭化水素樹脂系滑剤(パラフィンワックス、流動パラフィン、ポリエチレンワックス)、脂肪酸系滑剤(ステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸、複合型ステアリン酸系滑剤、硬化油)、脂肪酸アミド系滑剤(ステアロアミド、オキシ・ステアロアミド、オレイル・アミド、エルシル・アミド、リシノール・アミド、ベヘン・アミド、メチロール・アミド、高級脂肪酸のモノアミド型、メチレンビス・ステアロアミド、メチレンビス・ステアロ・ベヘンアミド、エチレンビス・ステアロアミド、高級脂肪酸のビスアミド型滑剤、ステアロアミド系滑剤、複合型アミド系滑剤)、脂肪酸エステル系滑剤(メチル・ヒドロキシ・ステアレート、多価アルコール脂肪酸エステル、飽和脂肪酸エステル、エステル系ワックス、複合エステル系滑剤)、脂肪酸ケトン系滑剤、脂肪アルコール(高級アルコール、高級アルコール系複合型、高級アルコール・エステル)脂肪酸と多価アルコールの部分エステル(グリセリン脂肪

酸エステル、ヒドロキシステアリン酸トリグチセリド、ソルビタン脂肪酸エステル) 複合系滑剤、ジステアリル・エポキシ・ヘキサヒドロフタレート、無水フタル酸誘導体などがあげられる。

- 5 これらの中でも、好ましくは、パラフィン系及び炭化水素樹脂系滑剤（パラフィンワックス、流動パラフィン、ポリエチレンワックス）である。

成分（f）の配合量は、成分（a）100重量部に対して、上限値が5重量部以下、好ましくは、3重量部以下である。上限値を超えては、得られる樹脂組成物の滑性効果に変化がない。

#### 成分（j）：熱可塑性樹脂

- 本発明の熱可塑性樹脂組成物に配合しうる成分（j）熱可塑性樹脂としては、上記の成分（a）、好ましくはスチレン-ブタジエン-スチレン共重合体、スチレン-イソブレン-スチレン共重合体、スチレン-エチレン・ブテン-スチレン共重合体、スチレン-エチレン・プロピレン-スチレン共重合体、スチレン-エチレン・エチレン・プロピレン-スチレン共重合体に加えて、スチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、ポリブタジエン、イソブレンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレンターポリマー、ブチルゴム、アクリルゴム、ポリオレフィン系樹脂（ポリエチレン、ポリプロピレン）、熱可塑性ポリエステル系エラストマー、熱可塑性ポリウレタン系エラストマー及び熱可塑性アミド系エラストマー等が挙げられる。これらの熱可塑性樹脂は、単独で、又は任意の2種類以上を組合せて使用することができる。

#### 成分（g）：非芳香族系のゴム用軟化剤

非芳香族系のゴム用軟化剤としては、非芳香族系の鉱物油又は液状若しくは低分子量の合成軟化剤が挙げられる。一般にゴム

用鉱物油軟化剤は、芳香族環、ナフテン環及びパラフィン鎖が組合った混合物であって、一般に、パラフィン鎖炭素数が全炭素数の50%以上を占めるものをパラフィン系、ナフテン環炭素数が30~40%を占めるものをナフテン系、芳香族炭素数が30%以上を占めるものを芳香族系と呼び区別されている。

5 本発明の成分(g)として用いられるゴム用鉱物油軟化剤は、上記のパラフィン系及びナフテン系が好ましい。芳香族系の軟化剤は、成分(a)との関係で分散性が悪く好ましくない。成分(g)として、パラフィン系の鉱物油軟化剤が特に好ましく、

10 パラフィン系のなかでも芳香族環成分の少ないものが特に適している。

該非芳香族系のゴム用軟化剤は、37.8℃における動的粘度が好ましくは20~500 c s t、流動点が好ましくは-10~-15℃、引火点(COC)が好ましくは170~300℃

15 である。

成分(g)の配合量は、成分(a)100重量部に対して、上限値が1000重量部、好ましくは500重量部、より好ましくは300重量部であり、下限値が10重量部、好ましくは20重量部、より好ましくは40重量部である。下限値未滿では

20 添加の効果が認められず、柔軟性が失われ、製造時に混練機の負荷が大きくなり、せん断発熱による分子切断が生じる。上限値を超えては、最終製品に粘着性を与えるおそれがあり、機械的性質も低下する。

成分(h): パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂、及び／又は、パーオキサイド分解型オレフィン系共重合体ゴム

25

パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂及び／又はパーオキサイド分解型オレフィン系共重合体ゴムは、得られる組成物のゴム分散を良好にし、かつ成形品の外観を良好にすると共に、硬度及び収縮率の調整に効果を有するものである。該成分は、

パーオキシサイドの存在下に加熱処理することによって熱分解して分子量を減じ、溶融時の流動性が増大するオレフィン系の重合体又は共重合体であり、例えば、アイソタクチックポリプロピレンやプロピレンと他の $\alpha$ -オレフィン例えばエチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンなどとの共重合体を挙げることができる。

成分(h)は、ホモ部分のDSC測定による結晶化度が好ましくは、 $T_m$ が $150^{\circ}\text{C} \sim 167^{\circ}\text{C}$ 、 $\Delta H_m$ が $25\text{ mJ/mg} \sim 83\text{ mJ/mg}$ の範囲のものである。結晶化度はDSC測定の $T_m$ 、 $\Delta H_m$ から推定することができる。上記の範囲外では、得られる樹脂組成物の $100^{\circ}\text{C}$ 以上におけるゴム弾性が改良されない。

成分(h)のMFR (ASTM D-1238、L条件、 $230^{\circ}\text{C}$ )は、好ましくは $0.1 \sim 50\text{ g/10分}$ 、更に好ましくは $0.5 \sim 20\text{ g/10分}$ である。上記下限値未満では、得られる樹脂組成物の成形性が低下し、上記上限値を超えては、得られる樹脂組成物のゴム弾性が悪化する。

成分(h)の配合量は、成分(a)100重量部に対して、上限値が150重量部、好ましくは100重量部、より好ましくは50重量部であり、下限値は特に無いが、1重量部、好ましくは5重量部である。上限値を超えた場合は、得られる樹脂組成物の硬度が高くなり過ぎ柔軟性が失われてゴムの感触の製品が得られない。

成分(i): パーオキシサイド架橋型オレフィン系樹脂及び/又は  
パーオキシサイド架橋型オレフィン系共重合体ゴム

本発明の成分(i)としては、パーオキシサイドの存在下で加熱処理することによって主として架橋反応を起こし、その流動性が低下するものを用いることができる。例えば、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度

ポリエチレンの如く、ポリマー密度が  $0.88 \sim 0.94 \text{ g/cm}^3$  の範囲内にあるポリエチレン、あるいはエチレン・プロピレン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム等の、オレフィンを主成分とする無定ランダム共重合体の弾性体である。このうちポリエチレンあるいはエチレン・プロピレン共重合体ゴムが好ましく、中でも、直鎖状低密度ポリエチレンは適度な架橋構造が得られる点で特に好ましい。

例えば成分 (i) がゴムの場合には、ムーニー粘度、 $ML_{1+4}$  ( $100^\circ\text{C}$ ) は好ましくは  $10 \sim 120$ 、より好ましくは  $40 \sim 100$  である。ムーニー粘度が  $10$  未満のものを用いた場合には、得られる樹脂組成物のゴムの特性が劣る。また、 $120$  を越えたものを用いると成形加工性が悪くなり、特に成形品の外観が悪化する。共重合体中のエチレン含量は  $5 \sim 50$  重量%が適当である。好ましくは  $6 \sim 20$  重量%であり、更に好ましくは  $10 \sim 15$  重量%である。エチレン含量が  $5$  重量%より少ないと、得られる樹脂組成物の柔軟性が不足し、また  $50$  重量%より多い場合には機械的強度が低下する。

用いられるパーオキサイド架橋型オレフィン系樹脂及び／又はそれを含む共重合体ゴムの重量平均分子量は  $50,000 \sim 1,000,000$ 、さらには  $70,000 \sim 500,000$  の範囲が好ましい。重量平均分子量が  $50,000$  未満のパーオキサイド架橋型オレフィン系樹脂、及び／又は、それを含む共重合体ゴムを用いた場合には得られる樹脂組成物はゴムの特性が劣る。また、重量平均分子量が  $1,000,000$  を越えるものを用いると成形加工性が悪くなり特に成形品の外観が悪化する。また、 $MF_R$  は、 $0.1 \sim 50 \text{ g/10分}$ 、さらには、 $0.5 \sim 30 \text{ g/10分}$  が好ましい。

成分 (i) の配合量は、成分 (a)  $100$  重量部に対して、上限値が  $150$  重量部、好ましくは  $100$  重量部、より好ましくは

50重量部であり、さらに好ましくは10重量部である。下限値は特に無いが、好ましくは1重量部、好ましくは3重量部である。上限値を超えた場合は、得られる樹脂組成物の硬度が高くなり過ぎ柔軟性が失われてゴムの感触の製品が得られず、成形加工性が悪化する。

5      なお、上記成分（g）を450重量部以上配合する場合は、成分（h）及び（i）を配合しなくても良い。すなわち、成分（g）が450重量部未満では、混練する際に混練に必要な十分な流動層が形成されないので、均一に混練することができず、成分（h）  
10    及び（i）の配合が必要であるが、成分（g）が450重量部以上の場合は、混練に必要な十分な流動層が形成されるので、成分（h）及び（i）を配合しなくても均一な混練を行うことができる。

15    本発明の熱可塑性樹脂組成物には、上記の成分の他に、ブロッキング防止剤、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤、増粘材、老化防止剤、充填剤等を添加することが出来る。

次に、製造方法について具体的に説明する。本発明方法は、第1及び第2の製造方法で行うことができる。

#### 第1の製造方法

20    まず、第一工程で、成分（a）、成分（d）及び成分（e）、好ましくは更に成分（b）、成分（c）及び成分（f）を、一括でブレンドし、混練装置にて100℃以下の混練温度で、予め熔融混練して熱可塑性樹脂組成物（I）（マスターバッチ（I））を作る。

25    次に、第二工程で、第一工程で熔融混練した組成物（I）に、さらに成分（j）又は成分（a）、成分（g）、成分（h）及び成分（i）を加え、180～220℃の混練温度にて、混練装置にて熔融混練し、目的の樹脂組成物を得る。又は、混練機能を持った押出成形機、射出成形機で成形品を成形する。

## 第 2 の製造方法

第 1 の製造方法と同様の第一工程を行って組成物 (I) (マスターバッチ (I)) を得る。これとは別工程にて、前記の第二工程で用いた、成分 (a)、成分 (g)、成分 (h) 及び成分 (i) を一括ブレンドし、混練装置にて 160 ~ 220 °C の混練温度で熔融混練して組成物 (II) (マスターバッチ (II)) を得る。次いで、第一工程得た組成物 (I) と第二工程で得た組成物 (II) をブレンドし、180 ~ 220 °C の混練温度にて熔融混練し、目的の樹脂組成物を得る。又は、混練機能を持った押出成形機、射出成形機で成形品を成形する。

本発明で使用する混練装置は、加圧ニーダー、バンバリーミキサー、単軸押出機、2 軸押出機、多軸押出機等を使用することが出来る。好ましくは、第一工程は加圧ニーダー、バンバリー等のバッチ式混練装置で混練する方法が良い。連続的に行う場合には、バッチ式混練装置と押出機とが組み合わされた、例えば、加圧ニーダーと押出機が組合わさった装置 (バッチ供給型連続押出装置) で混練する方法が良い。

なお、ブロッキング防止剤、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤、増粘材、老化防止剤、充填剤等の各種添加剤は、第一工程、第二工程のどちらの工程で配合しても良い。好ましくは、第二工程で配合するのが好ましい。

### 実施例

以下、実施例及び比較例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例、比較例において用いた評価方法を以下に説明する。

熱可塑性樹脂組成物 (I) (製造例及び比較製造例) の評価方法は、次の通りである。

#### (1) 混練性

所定量の配合物を 20 リットルの加圧ニーダーに一括投入し

て6分後の混練状態を目視にて観察した。

◎：配合物が非常に良く分散した。

○：配合物が良く分散した。

△：配合物が部分的に分散していない。

5     ×：配合物が分散せず、部分的に固まりがある。

## (2) 排出性

20リットルの加圧ニーダーから混練物を排出する際、目視にて機械への混練物の付着状態を観察した。

◎：容易に排出した。

10    ○：排出した。

△：やや排出が悪い。

×：排出が悪い。

## (3) ベレティング性 (造粒性)

80mm単軸押出機に投入してダイスから押し出された混練物を回転式カッターにて切断し、ベレットの外観、ダイスへのベレット付着の有無、つながりベレットの有無の状態を観察した。

◎：良好なベレットが製造された。

○：ベレットが製造された。

20    △：ベレットが何とか製造出来た。

×：ベレットが製造出来ない。

## (4) フリード (ベタツキ性)

温度80℃、圧力50kgf/cm<sup>2</sup>、予熱2分加圧1分で、1mm厚プレスシートを作成して用いた。作成したシートを50℃雰囲気中に10分間放置し、シート表面にフリードした液状物質の状態を観察した。

○：フリード無し。

△：若干フリード有り。

×：フリード有り。

(5) ブツ (架橋ゲル)

- 東洋精機製作所ラボプラストミルD 20-22で、温度160℃~200℃、回転数30rpm、厚さ0.5mmのTダイで押出しテープを作成し、目視にて観察した。大蔵省夾雑物0.3mm<sup>2</sup>以上に相当する大きさの物をブツとした。

◎ : 10cm<sup>2</sup>中にブツが無かった。

○ : 10cm<sup>2</sup>中にブツが1個あった。

△ : 10cm<sup>2</sup>中にブツが2~3個あった。

× : 10cm<sup>2</sup>中にブツが4個以上あった。

- 10 架橋後の物性は、下記の評価方法にて評価した。

(6) 比重 : JISK 7112に記載のJIS A法に準拠した。試験片は、熔融混練によって得られたペレットを、240℃で、6.3mm厚にプレスしたシートを用いた。

- 15 (7) 硬さ : JISK 6253に記載のJIS Aタイプ法に準拠した。試験片は、熔融混練によって得られたペレットを、240℃で、6.3mm厚にプレスしたシートを用いた。

(8) 引張強さ : JISK 6251に準拠し、試験片は1mm厚プレスシートを、ダンベルで3号型に打抜いて使用した。引っ張り速度は500mm/分とした。

- 20 (9) 100%伸び応力 : JISK 6251に準拠し、試験片1mm厚プレスシートを、ダンベルで3号3号型に打抜いて使用した。引っ張り速度は500mm/分とした。

- 25 (10) 破断伸び : JISK 6251に準拠し、試験片1mm厚プレスシートを、ダンベルで3号3号型に打抜いて使用した。引っ張り速度は500mm/分とした。

(11) 圧縮永久歪み : JISK 7181に準拠し、試験片は6.3mm厚プレスシートを使用した。120℃×72時間、25%変形の条件にて測定した。

(12) 耐油性 : JISK 6251に準拠し、試験片は1mm厚プ

レスシートをダンベルで 3 号型に打抜いて使用した。ASTM2 号油 (IRM #902) を使用し、120℃×72 時間の引張強さ残率、伸び残率を測定した。引っ張り速度は 500mm/分とした。

各成分としては、次の物質を使用した。

5 成分 (a): ブロック共重合体

クラレ株式会社製 セプトン 4077 (商品名)

種類: スチレン・エチレン・プロピレン・スチレン共重合体 (SEPS)

スチレン含有量: 30 重量%、イソブレン含有量: 70 重量%

10 数平均分子量: 260,000、

重量平均分子量: 320,000

分子量分布: 1.23、水素添加率: 90% 以上

成分 (b): 液状ポリブタジエン

出光石油化学工業株式会社製 R-45HT (商標)

15 官能基として水酸基 (アクリル型 1 級) と共重合反応性不飽和二重結合 (1, 4 結合: 80%) を持つ。数平均分子量: 2800

成分 (c): 飽和炭化水素

出光石油化学社製 IP-ソルベント 2835 (商品名)

20 種類: 合成イソパラフィン系炭化水素 99.8wt% 以上のイソパラフィン

比重: 0.82 (15℃)

流動点: -60℃

引火点: 139℃

25 発火点: 200℃ 以上

蒸留範囲: 277~353℃

成分 (d): 有機過酸化物

日本油脂社製 パーヘキサ 25B (商品名)

種類: 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルペロオキシ)

ーヘキサン

成分 (e) : 多官能性ビニル化合物及び多官能性 (メタ) アクリレート化合物より成る群から選ばれる一又はそれ以上の物質

新中村化学社製 NKエステル 3 G (商品名)

- 5 種類 : トリエチレングリコールジメタックリレート

成分 (f) : 滑剤

三井化学社製 ハイワックス 400 P (商品名)

種類 : ポリエチレンワックス

成分 (g) : ゴム用軟化剤

- 10 出光興産株式会社製 ダイアナプロセスオイル PW-90 (商標)

重量平均分子量 : 540

パラフィン系炭素数 : 71%

ナフテン系炭素数 : 29%

- 15 成分 (h) : プロピレンホモ重合体

三井石油化学工業株式会社製 PP CJ700 (商標)

結晶化度 :  $T_m$  166 °C、 $\Delta H_m$  82 mJ/mg

成分 (i) : メタロセン触媒重合ポリエチレン

三井石油化学工業株式会社製 SP2040 (商標)

- 20 種類 : LLDPE

MFR : 4 g / 10 分 (測定荷重 : 2160 g、測定温度 : 190 °C)

Filler (充填剤) : 三共精粉社製 RS400 (商標)

種類 : 炭酸カルシウム

- 25 比較例に使用した各成分としては、次の物質を使用した。

Met-PE : ダウケミカル日本社製 エンゲージ EG8150 (商標)

種類 : エチレンーオクテン共重合体

密度 : 0.868 g/cm<sup>3</sup>

MFR : 0.5 g / 10 分 (測定温度 : 190 °C、測定荷重 : 2160 g)

E E A : 日本ユニカー社製 NUC 6570 (商標)

種類 : エチレン-エチルアクリレート共重合体

5 エチルアクリレート含有量 : 25 %

軟化点 : 43 °C (ヒカード法 ASTM D 1525)

### 実施例 1

熱可塑性組成物を、以下に示す第1の製造方法及び第2の製造方法に従って製造した。なお、第1の製造方法及び第2の製造方法のフローチャートを各々、図1及び図2に示す。

#### 第1の製造方法

第一工程において、成分(a)としてSEPS 4077を100重量部、成分(b)としてR-45HTを31重量部、成分(c)としてIPソルベント31重量部、成分(d)としてパーヘキサ25Bを32重量部、成分(e)としてNKエステル3Gを57重量部、成分(f)としてハイワックス 400Pを2.5重量部、配合し、20リットルの加圧ニーダーに配合物を投入し、蒸気圧はゲージ圧で3.0 kg / cm<sup>2</sup>、80 °Cになるまで、6分間混練を行った。

20 その後、先端部に回転式カッターを有するL / D = 20、混練温度50 °C、スクリュウ回転数 80 rpmで単軸押出機にてペレット化して、熱可塑性樹脂組成物(I) (マスターバッチ(I))を得た。

次いで、第二工程において、第一工程で得た熱可塑性樹脂組成物(I) 22.5重量部を、成分(a)としてSEPS 4077を100重量部、成分(g)としてPW-90を175重量部、成分(h)としてCJ700を40重量部、成分(i)としてSP2040を5重量部と配合し、配合物をL / D = 47の二軸押出機に1括投入して混練温度210 °C、スクリュウ

回転数 350 rpmで熔融混練し、目的の樹脂組成物を得た。

## 第2の製造方法

第1の製造方法の第一工程と同様にして、熱可塑性樹脂組成物(I)(マスターバッチ(I))を得た。

- 5 次いで、第二工程として、成分(a)としてSEPS 4077を100重量部、成分(g)としてPW-90を175重量部、成分(h)としてCJ700を40重量部、成分(i)としてSP2040を5重量部を配合した。その後、先端部に回転式カッターを有するL/D=20、混練温度200℃、スク
- 10 リュー回転数 80 rpmで単軸押出機にてペレット化して、マスターバッチ(II)を得た。次いで、第一工程で得られたマスターバッチ(I) 22.5重量部と、上記で得られたマスターバッチ(II)全量をL/D=47の二軸押出機に1括投入して混練温度210℃、スクリュー回転数 350 rpmで熔融
- 15 混練し、目的の樹脂組成物を得た。

第1の製造方法及び第2の製造方法で得られた目的の樹脂組成物を用い、射出成形装置にて、下記の成形条件下で(縦) 130mm×(横) 130mm×(厚さ) 2mmの試験片を作成し、物性評価を行った。

- 20 成形温度 220℃  
金型温度 30℃  
射出速度 15 mm/秒  
射出圧力 800 kg/cm<sup>2</sup>  
保圧圧力 200 kg/cm<sup>2</sup>
- 25 射出時間 5秒  
冷却時間 20秒

実施例2～10及び比較例1～5も実施例1と同様にして行った。結果を表1～3に示す。表1(製造例1～11)及び2(比較製造例1～11)は、第一工程で得られた熱可塑性樹脂

組成物（Ⅰ）（マスターバッチ（Ⅰ））の組成及び評価結果を示し、表 3 は、最終的に得られた熱可塑性樹脂組成物の組成及び評価結果を示す。なお、実施例及び比較例は全て第 1 の製造方法及び第 2 の製造方法の両方を用いて行われたが、得られた樹脂組成物の物性等は 5 % の誤差範囲内で同じであった。

表1:熱可塑性樹脂組成物(I)の製造例

製造例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
成分(a) SEPS 4077	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
成分(b) 液状ポリブタジエン	31	15	45	31	31	31	31	31	31	31	31
成分(c) IPソルベント	31	31	31	15	45	31	31	31	31	31	31
成分(d) 有機過酸化物	32	32	32	32	32	5	50	32	32	32	32
成分(e) 架橋助剤	57	57	57	57	57	57	57	10	80	57	57
成分(f) 滑剤	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2	5
混練性	◎	◎	○	◎	○	◎	○	◎	○	◎	◎
排出性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	◎
造粒性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ブリード(ベタツキ)	○	○	△	○	○	○	△	○	△	○	○

表 2 : 熱可塑性樹脂組成物 ( I ) の比較製造例

	比較製造例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
成分 (a)	SEPS 4077	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
成分 (b)	液状ポリブタジエン	10	50	31	31	31	31	31	31	31	31	0
成分 (c)	IPソルベント	31	31	10	50	31	31	31	31	31	31	0
成分 (d)	有機過酸化化物	32	32	32	32	2	60	32	32	32	32	32
成分 (e)	架橋助剤	57	57	57	57	57	57	5	100	57	57	57
成分 (f)	滑剤	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	0	10	2.5
	MePE											80
	EEA											80
	混練性	○	×	○	×	○	×	○	×	○	○	○
	排出性	○	×	○	×	○	×	○	×	×	◎	○
	造粒性	×	×	×	×	○	×	○	×	○	○	○
	ブリード (ベタツキ)	○	-	○	-	○	-	○	-	○	○	○

表 3 : 熱可塑性樹脂組成物の組成および評価結果

成分	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
a SEPS 4077	100		100	100	100	100	100	100	100	100
g ゴム用軟化剤	175	350	175	175	175	175	175	175	175	1000
h PP	40	6.25	40	40	40	40	40	40	40	0
i PE	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0
熱可塑性樹脂組成物 (I)	22.5	22.5	22.5	22.5						22.5
製造例1				22.5						
製造例2					22.5					
製造例4						22.5				
製造例6							22.5			
製造例8								22.5		
製造例10									22.5	
製造例11										22.5
比較製造例5										
比較製造例7										
比較製造例10										
比較製造例11										
Filler	20	20	0	20	20	20	20	20	20	20
比重	0.93	0.92	0.9	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.88
比重	0.93	0.92	0.9	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.88
硬さ(HDA15sec)	63	5	63	65	64	63	63	63	63	0
引張強さ	MPa	11	2.2	11	12	10	10	11	11	0.5
100%応力	MPa	2.1	0.3	2.1	2.4	2.1	2.1	2.1	2.1	0.1
破断伸び	%	800	800	800	780	820	830	800	800	300
圧縮永久歪み(120°C×72hrs)	%	63	56	63	62	64	66	63	63	60
耐油性	%	73	260	73	71	74	76	73	73	350
ブリード(成形品ベタツキ)	—	○	○	○	○	○	○	○	○	△
ブツ(架橋ゲル)	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○

成分		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
a	SEPS 4077	100	100	100	100	100
g	ゴム用軟化剤	175	350	175	175	175
h	PP	40	6.25	40	40	40
i	PE	5	5	5	5	5
	熱可塑性樹脂組成物 (I)					
	製造例 1					
	製造例 2					
	製造例 4					
	製造例 6					
	製造例 8					
	製造例 10					
	製造例 11					
	比較製造例 5			22.5		
	比較製造例 7				22.5	
	比較製造例 10					22.5
	比較製造例 11	22.5	22.5			
	Filler	20	20	20	20	20
	比重	0.93	0.91	0.93	0.93	0.93
	比重	0.93	0.91	0.93	0.93	0.93
	硬さ (HDA15 sec)	62	7	60	61	60
	引張強さ	9	1.7	14	15	14
	100% 応力	2.1	0.2	2	2.1	2
	破断伸び	750	750	800	800	800
	圧縮永久歪み (120°C x 72 hrs)	63	59	78	75	76
	耐油性	90	300	98	95	97
	フリード (成形品ベタツキ)	○	○	○	○	○
	フツ (架橋ゲル)	×	×	○	○	○

表 3 から分かるように、本発明による熱可塑性樹脂組成物は、フツの発生がなく、しかも圧縮永久歪みや耐油性などの物性に優れている。これに対して、比較製造例 11 で得られた、成分 (c) を含まない熱可塑性樹脂組成物 (I) (マスターバッチ

(I))を使用した比較例1及び2の熱可塑性樹脂組成物は、ブツの発生があった。これは、成分(c)を含まないことにより急激な架橋が起こったためと考えられる。また、比較製造例5、7及び10で得られた熱可塑性樹脂組成物(I)(マスターバッチ(I))を使用した比較例3～5の熱可塑性樹脂組成物は、ブツの発生はないものの、圧縮永久歪みや耐油性などの物性に劣る。

#### 産業上の利用可能性

本発明は、有機過酸化物が熱可塑性樹脂に均一に分散されており、従って、架橋及び／又は分解を均一に生じせしめ得るところの、有機過酸化物のマスターバッチ及びその製造方法、並びに該マスターバッチを使用して得られた熱可塑性樹脂組成物及びその製造方法を提供する。従って、架橋及び／又は分解速度のコントロールが容易となり、成形品の成形時にブツの発生がなく、取扱い性に優れ、かつ良好な物性を有する熱可塑性樹脂組成物を製造することができる。

## 特許請求の範囲

1. (a) 芳香族ビニル化合物から主として作られる少なくとも  
2つの重合体ブロックAと、共役ジエン化合物から主として作  
5 られる少なくとも1つの重合体ブロックBとから成るブロック  
共重合体、及び／又は、これを水素添加して得られるブロック  
共重合体 100重量部

(d) 有機過酸化物 5～50重量部、並びに

(e) 多官能性ビニル化合物及び多官能性(メタ)アクリレー  
10 ト化合物より成る群から選ばれる一又はそれ以上の物質 10  
～80重量部

を含む熱可塑性樹脂組成物。

2. 更に、

(b) 液状ポリブタジエン 15～45重量部、及び／又は

15 (c) 4～155個の炭素原子を有する分岐状飽和炭化水素  
15～45重量部、及び

(f) 滑剤 0～5重量部

を含む請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

3. 成分(c)が4～20個の炭素原子を有する分岐状飽和炭  
20 化水素である請求項2記載の熱可塑性樹脂組成物。

4. 分岐状飽和炭化水素がイソプロピルーエチレンコオリゴマ  
ー、イソプロピループロピレンコオリゴマー、イソプロピルー  
ブテンコオリゴマー及びイソプロピルーオクテンコオリゴマー  
(各々の重量平均分子量=260～2,000)から選ばれる  
25 1種類以上のコオリゴマーである請求項2又は3記載の熱可塑  
性樹脂組成物。

5. 分岐状飽和炭化水素がイソパラフィンである請求項2又は  
3記載の熱可塑性樹脂組成物。

6. イソパラフィンが室温で液状である請求項5記載の熱可塑

性樹脂組成物。

7. イソパラフィンの発火点が200℃以上である請求項5又は6記載の熱可塑性樹脂組成物。

8. 請求項1～7のいずれか一つに記載の熱可塑性樹脂組成物  
5 3～50重量部、並びに

(j) スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体、スチレン-  
イソブレン-スチレン共重合体、スチレン-エチレン・ブテン  
-スチレン共重合体、スチレン-エチレン・プロピレン-スチ  
10 レン共重合体、スチレン-エチレン・エチレン・プロピレン-  
スチレン共重合体、スチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴ  
ム、ポリブタジエン、イソブレンゴム、アクリロニトリル-ブ  
タジエンゴム、クロロブレンゴム、エチレン-プロピレンゴム、  
エチレン-プロピレンターポリマー、ブチルゴム、アクリルゴ  
ム、ポリオレフィン系樹脂、熱可塑性ポリエステル系エラスト  
15 マー、熱可塑性ポリウレタン系エラストマー及び熱可塑性アミ  
ド系エラストマーより成る群から選ばれる一つ又はそれ以上の  
熱可塑性樹脂 100重量部

を含む熱可塑性樹脂組成物。

9. 請求項1～7のいずれか一つに記載の熱可塑性樹脂組成物  
20 3～50重量部、並びに

(a) 芳香族ビニル化合物から主として作られる少なくとも2  
つの重合体ブロックAと、共役ジエン化合物から主として作ら  
れる少なくとも1つの重合体ブロックBとから成るブロック共  
重合体、及び／又は、これを水素添加して得られるブロック共  
25 重合体 100重量部

(g) 非芳香族系のゴム用軟化剤 10～1000重量部

(h) パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂、及び／又は、  
パーオキサイド分解型オレフィン系共重合体ゴム 0～150  
重量部

(i) パーオキサイド架橋型オレフィン系樹脂、及び／又は、  
パーオキサイド架橋型オレフィン系共重合体ゴム 0～150  
重量部

を含む熱可塑性樹脂組成物。

- 5 10. 請求項1～7のいずれか一つに記載の成分を100℃以下の温度で混練して、請求項1～7のいずれか一つに記載の熱可塑性樹脂組成物を作る方法。

11. 請求項1～7のいずれか一つに記載の成分を100℃以下の温度で混練して、請求項1～7のいずれか一つに記載の熱  
10 可塑性樹脂組成物(I)を作る第一工程と、

- (j) スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体、スチレン-  
イソプレン-スチレン共重合体、スチレン-エチレン・ブテン  
-スチレン共重合体、スチレン-エチレン・プロピレン-スチ  
レン共重合体、スチレン-エチレン・エチレン・プロピレン-  
15 スチレン共重合体、スチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴ  
ム、ポリブタジエン、イソプレンゴム、アクリロニトリル-ブ  
タジエンゴム、クロロプレンゴム、エチレン-プロピレンゴム、  
エチレン-プロピレンターポリマー、ブチルゴム、アクリルゴ  
ム、ポリオレフィン系樹脂、熱可塑性ポリエステル系エラスト  
20 マー、熱可塑性ポリウレタン系エラストマー及び熱可塑性アミ  
ド系エラストマーより成る群から選ばれる一つ又はそれ以上の  
熱可塑性樹脂 100重量部

を前記熱可塑性樹脂組成物(I) 3～50重量部と溶融混練する  
第二工程

- 25 とから成る熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

12. 請求項1～7のいずれか一つに記載の成分を100℃以下の温度で混練して、請求項1～7のいずれか一つに記載の熱  
可塑性樹脂組成物(I)を作る第一工程と、

(a) 芳香族ビニル化合物から主として作られる少なくとも2

つの重合体ブロック A と、共役ジエン化合物から主として作られる少なくとも 1 つの重合体ブロック B とから成るブロック共重合体、及び／又は、これを水素添加して得られるブロック共重合体 100 重量部

5 (g) 非芳香族系のゴム用軟化剤 10 ～ 1000 重量部

(h) パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂、及び／又は、パーオキサイド分解型オレフィン系共重合体ゴム 0 ～ 150 重量部

10 (i) パーオキサイド架橋型オレフィン系樹脂、及び／又は、パーオキサイド架橋型オレフィン系共重合体ゴム 0 ～ 150 重量部

を前記熱可塑性樹脂組成物 (I) 3 ～ 50 重量部と溶融混練する第二工程

とから成る熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

15 13. 請求項 10 ～ 12 のいずれか一つに記載の方法により製造される熱可塑性樹脂組成物。

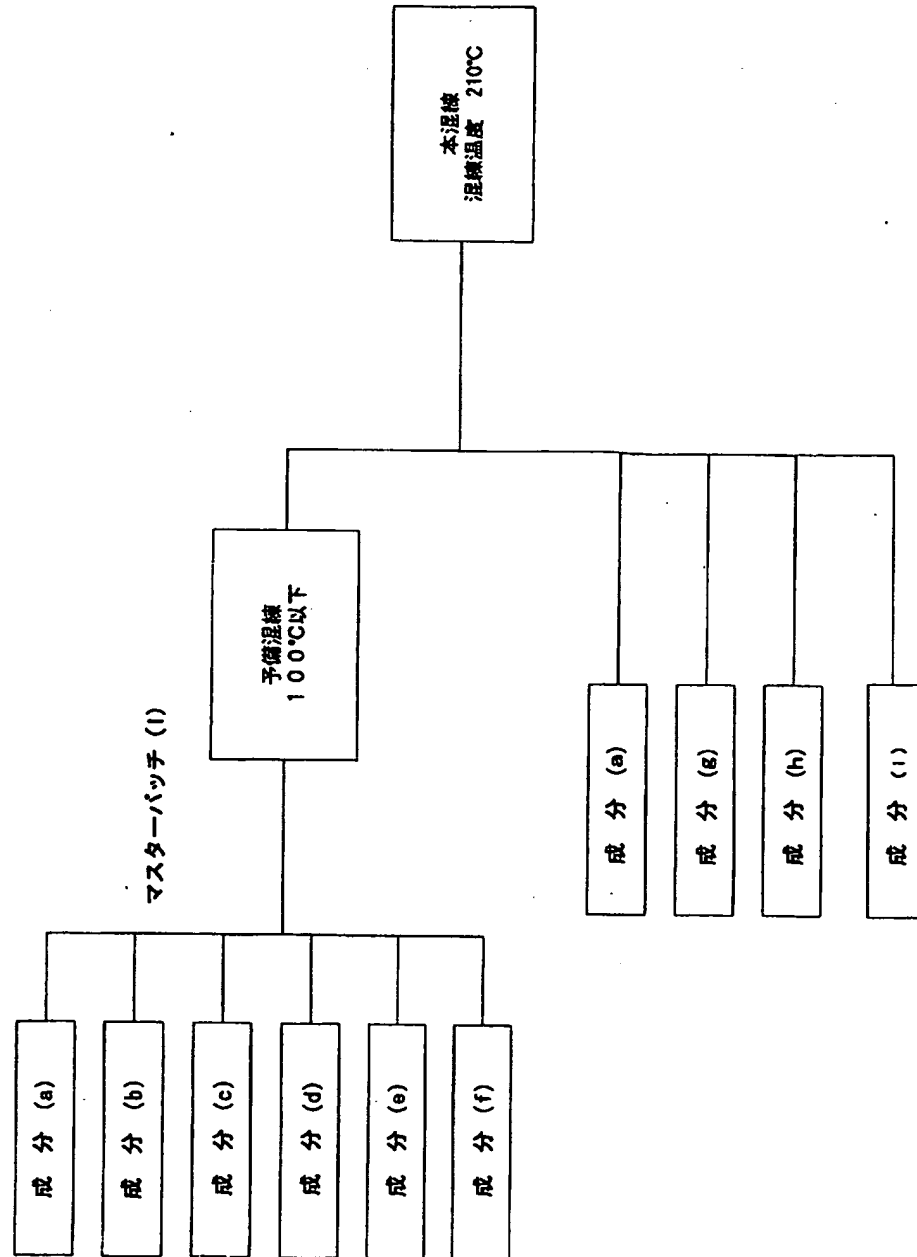


図 1

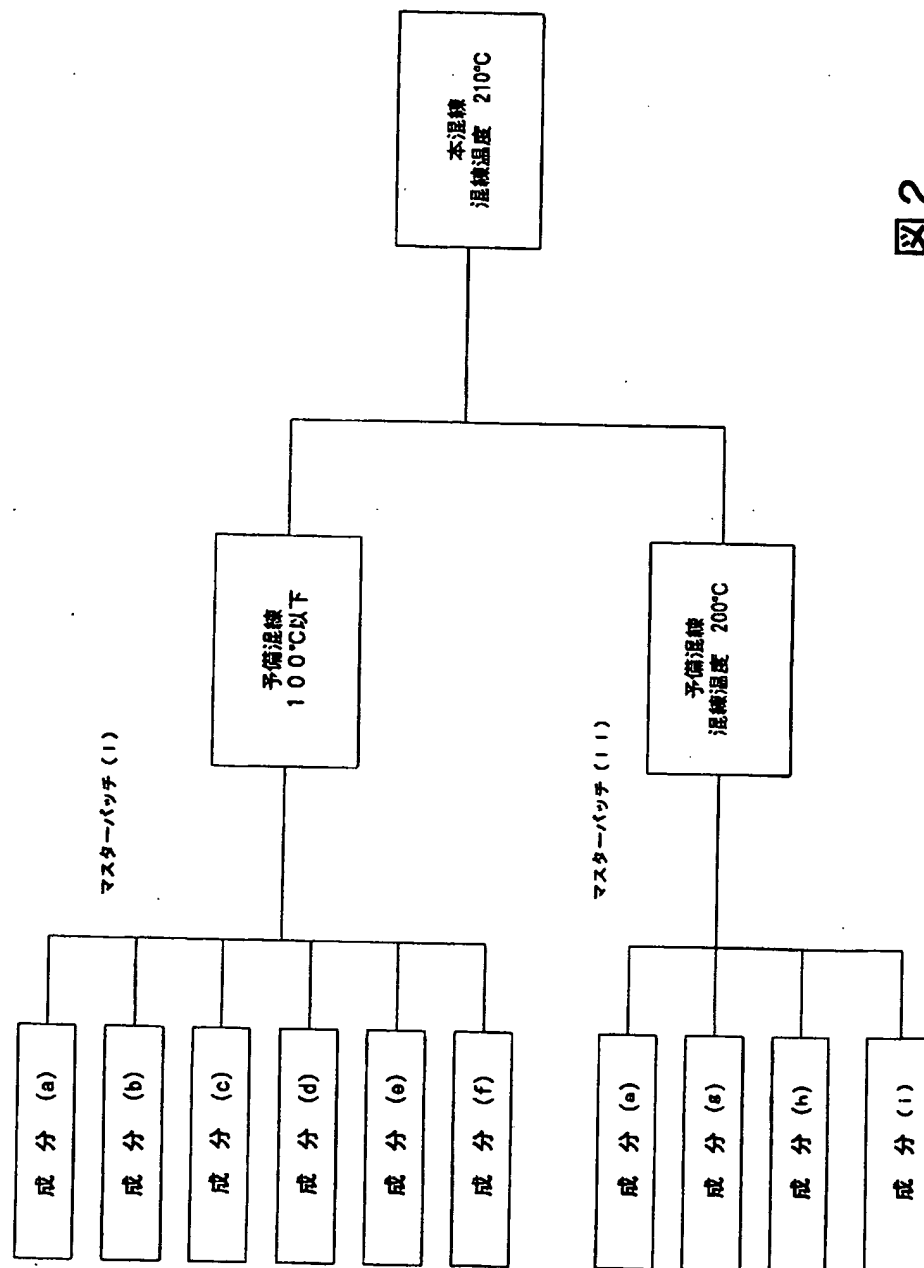


図 2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/00801

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.<sup>7</sup> C08F287/00, C08L53/02, C08L23/02, C08L47/00,  
C08L101/00, C08K5/14, C08K5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.<sup>7</sup> C08F287/00, C08L53/02, C08L23/02, C08L47/00,  
C08L101/00, C08K5/14, C08K5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 11-293042, A (Riken Vinyl Industry Co., Ltd), 26 October, 1999 (26.10.99), Claims; page 3, Column 3, lines 42 to 49; page 4, Column 5, lines 9 to 22; page 4, Column 5, line 41 to page 5, Column 7, line 9; page 5, Column 8, lines 9 to 21	1,8-13
A	Claims; page 3, Column 3, lines 42 to 49; page 4, Column 5, lines 9 to 22; page 4, Column 5, line 41 to page 5, Column 7, line 9; page 5, Column 8, lines 9 to 21 (Family: none)	2-7
X	JP, 10-287775, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 27 October, 1998 (27.10.98), Claims; Par. Nos. 0033 to 0034, 0036	1,8-13
A	Claims; Par. Nos. 0033 to 0034, 0036 (Family: none)	2-7
X	EP, 845498, A1 (Riken Vinyl Industry Co., Ltd.), 03 June, 1998 (03.06.98), Claims; page 6, line 43 to page 7, line 3; page 7, lines 13 to 15	1,9-10,12-13
A	Claims; page 6, line 43 to page 7, line 3; page 7, lines 13 to 15	2-8,11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing  
date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means  
"P" document published prior to the international filing date but later  
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or  
priority date and not in conflict with the application but cited to  
understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such  
combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
09 April, 2001 (09.04.01)

Date of mailing of the international search report  
17 April, 2001 (17.04.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office


Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	& JP, 10-251480, A Claims; Par. Nos. 0031 to 0032, 0036	
X	JP, 59-006236, A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 13 January, 1984 (13.01.84), Claims; page 3, lower left column, line 5 to page 4, upper right column, line 1; page 4, lower left column, the 6 <sup>th</sup> line from the bottom to lower right column, line 7; page 5, upper left column, the 8 <sup>th</sup> line from the bottom the 4 <sup>th</sup> line from the bottom	1,8-13
A	Claims; page 3, lower left column, line 5 to page 4, upper right column, line 1; page 4, lower left column, the 6 <sup>th</sup> line from the bottom to lower right column, line 7; page 5, upper left column, the 8 <sup>th</sup> line from the bottom to the 4 <sup>th</sup> line from the bottom (Family: none)	2-7
PX	JP, 2000-239518, A (Riken Vinyl Industry Co., Ltd.), 05 September, 2000 (05.09.00), Claims; Par. Nos. 0016, 0037	1,8-10,13
PA	Claims; Par. Nos. 0016, 0037 (Family: none)	2-7,11-12
PX	JP, 2000-143935, A (Riken Vinyl Industry Co., Ltd.), 26 May, 2000 (26.05.00), Claims; Par. No. 0033	1,9-10,13
PA	Claims; Par. No. 0033 (Family: none)	2-8,11-12

<b>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</b> Int. Cl <sup>7</sup> C08F287/00, C08L53/02, C08L23/02, C08L47/00, C08L101/00, C08K5/14, C08K5/00		
<b>B. 調査を行った分野</b> 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl <sup>7</sup> C08F287/00, C08L53/02, C08L23/02, C08L47/00, C08L101/00, C08K5/14, C08K5/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
<b>C. 関連すると認められる文献</b>		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 11-293042, A (理研ビニル工業株式会社) 26. 10月. 1999 (26. 10. 99) 特許請求の範囲、第3頁第3欄第42行-第49行、第4頁第5欄 第9行-第22行、第4頁第5欄第41行-第5頁第7欄第9行、 第5頁第8欄第9行-第21行	1,8-13
A	特許請求の範囲、第3頁第3欄第42行-第49行、第4頁第5欄 第9行-第22行、第4頁第5欄第41行-第5頁第7欄第9行、 第5頁第8欄第9行-第21行 ファミリーなし	2-7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 09. 04. 01		国際調査報告の発送日 17.04.01
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 原田 隆興  4 J 9167 電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP, 10-287775, A (旭化成工業株式会社) 27. 10月. 1998 (27. 10. 98) 特許請求の範囲、段落0033-段落0034、段落0036 特許請求の範囲、段落0033-段落0034、段落0036 ファミリーなし	1,8-13 2-7
X A	EP, 845498, A1 (Riken Vinyl Industry Co., Ltd.) 3. 6月. 1998 (03. 06. 98) 特許請求の範囲、第6頁第43行-第7頁第3行、第7頁第13行-第15行 特許請求の範囲、第6頁第43行-第7頁第3行、第7頁第13行-第15行 & JP, 10-251480, A、特許請求の範囲、段落0031-段落0032、段落0036	1,9-10,12-13 2-8,11
X A	JP, 59-006236, A (三菱油化株式会社) 13. 1月. 1984 (13. 01. 84) 特許請求の範囲、第3頁左下欄第5行-第4頁右上欄第1行、第4頁左下欄下から第6行-右下欄第7行、第5頁左上欄下から第8行-下から第4行 特許請求の範囲、第3頁左下欄第5行-第4頁右上欄第1行、第4頁左下欄下から第6行-右下欄第7行、第5頁左上欄下から第8行-下から第4行 ファミリーなし	1,8-13 2-7
PX PA	JP, 2000-239518, A (理研ビニル工業株式会社) 5. 9月. 2000 (05. 09. 00) 特許請求の範囲、段落0016、段落0037 特許請求の範囲、段落0016、段落0037 ファミリーなし	1,8-10,13 2-7,11-12
PX PA	JP, 2000-143935, A (理研ビニル工業株式会社) 26. 5月. 2000 (26. 05. 00) 特許請求の範囲、段落0033 特許請求の範囲、段落0033 ファミリーなし	1,9-10,13 2-8,11-12